

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-099213

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

B01D 53/56  
B01D 53/74  
B01D 53/32  
B01D 53/34

(21)Application number : 07-282603

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA  
CENTER

(22)Date of filing : 04.10.1995

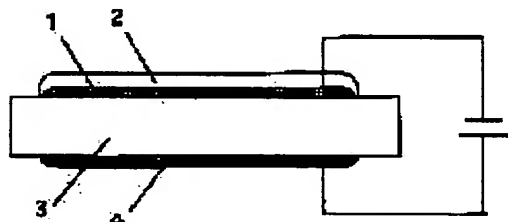
(72)Inventor : OZEKI YUJI  
NAKATANI NIRO  
IWAYAMA KAZUYOSHI

## (54) ELEMENT FOR PURIFYING WASTE GAS AND PURIFYING METHOD OF NITROGEN OXIDES

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently remove nitrogen oxides with a small quantity of current by forming from electrodes containing any one of metal oxides, silver, gold or palladium and a solid electrolyte having oxide ion conductivity.

**SOLUTION:** This element for purifying a waste gas is formed from the electrodes containing any one of metal oxides, gold or palladium and the solid electrode having oxide ion conductivity. And at least one of the electrode 2, 4 on both surfaces of the solid electrolyte 3, e.g. a stabilized zirconia, contains any one of silver, gold or palladium. Further, a gas containing nitrogen oxides is passed through the electrode side covered with a layer 1 containing a perovskite type multiple metal oxide, e.g.  $\text{CaTiO}_3$ , and voltage is applied so that the electrode becomes a cathodic electrode 2. As a result, the decomposition and removal of nitrogen oxides is accelerated by decomposing nitrogen oxides on the electrodes 2, 4, ionizing the generated oxygen and moving the ionized oxygen to the counter electrode side through the solid electrolyte 3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-99213

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/56			B 0 1 D 53/34	1 2 9 C
53/74			53/32	
53/32			53/34	Z A B
53/34	Z A B			

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 6 頁)

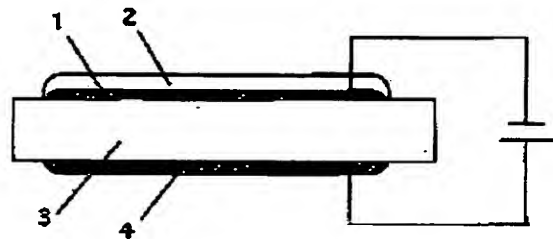
(21) 出願番号	特願平7-282603	(71) 出願人	590000455 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区虎ノ門四丁目3番9号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月4日	(72) 発明者	尾関 雄治 愛知県名古屋市中区大津町9番地1号 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	中谷 仁郎 愛知県名古屋市中区大津町9番地1号 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	岩山 一由 愛知県名古屋市中区大津町9番地1号 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(74) 代理人	弁理士 伴 俊光

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用素子および窒素酸化物の浄化方法

## (57) 【要約】

【課題】 酸素を含む排ガスから窒素酸化物を少ない電流量で効率よく除去する。

【解決手段】 (a) 金属酸化物、(b) 銀、金またはパラジウムのいずれかを含む電極、および(c) 酸素イオン導電性を有する固体電解質からなる排ガス浄化用素子に窒素酸化物を含む排ガスを接触させる。





(3)

特開平9-41177

4

【0009】また、②の公報に開示のものは、酸素濃度について具体的に言及されていないし、酸素濃度が高い雰囲気下で、低温低電流密度で効率良く窒素酸化物を分解できるような素子および装置は提案されていない。

【0010】本発明は、上記のような問題を解消することを課題とするもので、酸素濃度が高い雰囲気下、例えば酸素濃度10%でも比較的低温、低電流密度で効率よく窒素酸化物を分解できる電気化学素子と、これを用いた電気化学処理方法および装置を提供することを主たる目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記のような目的を達成するために、請求項1の発明の電気化学素子は、対向する両表面に正負一對の電極膜が形成される固体電解質基体を、酸素イオン導電性のものとしたことを特徴とする。

【0012】請求項2の発明の電気化学素子は、請求項1の発明の正負両電極膜の少なくとも負の電極膜は窒素酸化物吸着性化合物を含む電極膜で構成したことを特徴とするものである。

【0013】請求項3の発明の電気化学素子は、請求項1または2に記載の発明においてさらに、正負両電極膜の少なくとも一方の対向する2点にリード線を接続した。

【0014】請求項4の発明の電気化学素子は、請求項1、2または3に記載の発明においてさらに、酸素イオン導電性固体電解質が中空円筒状である。

【0015】請求項5の発明の電気化学処理方法は、請求項1、2、3または4の発明の固体電解質基体を400～550℃に保持し、正負両電極間に電位差を与えて、少なくとも被処理ガスを負電極に曝露させ、被処理ガス中の窒素酸化物を電気化学的に分解させることを特徴とするものである。

【0016】請求項6の発明の電気化学装置は、ガス流通路と、ガス流通路に配置された請求項1または2の発明の電気化学素子と、電気化学素子近傍のガス温度検出手段と、ガス温度検出手段からの温度信号に応じて電気化学素子に流す電流値を制御する電流制御信号発生手段と、電気化学素子の正負両電極膜に接続され、双方間に前記電流制御信号に応じた電流を発生する可変電流電源とを備えたことを特徴とするものである。

【0017】請求項7の発明の電気化学処理装置は、ガス流通路と、ガス通路に配置された請求項3の発明の電気化学素子と、これの負の電極膜の対向する2点に接続された2本のリード線間の抵抗値から電気化学素子の温度を検出する素子温度検出手段と、素子温度検出手段からの温度信号に応じて前記電気化学素子に流す電流値を制御する電流制御信号発生手段と、電気化学素子の正負両電極膜に接続され、前記電流制御信号に応じた電流を発生する可変電流電源とを備えたことを特徴とするもの

である。

【0018】請求項8の発明の電気化学処理装置は、ガス流通路と、ガス通路に配置された請求項4に記載の電気化学素子と、これの正の電極膜の対向する2点に接続された2本のリード線間の抵抗値から電気化学素子の温度を検出する素子温度検出手段と、素子温度検出手段からの温度信号に応じて前記電気化学素子に流す電流値を制御する電流制御信号発生手段と、電気化学素子の正負両電極膜に接続され、前記電流制御信号に応じた電流を発生する可変電流電源とを備えたことを特徴とするものである。

【0019】

【作用】請求項1の発明の電気化学素子の上記構成では、固体電解質基体が酸素イオン導電性を有していることにより、固体電解質基体の対向する両面に形成された正負両電極膜のうちの少なくとも負電極膜を、窒素酸化物および酸素を含む被処理ガスに曝露させて窒素酸化物を電気化学的に分解するのに、NO<sub>x</sub>分子は負電極膜上で窒素と酸素に解離吸着する。解離した酸素は負電極膜上で電気化学的に反応して、酸素イオン導電性固体電解質にイオンとしてよく取り込まれ、正電極膜上で酸素分子として外部空間に活発に放出される。他方、解離した窒素は負電極膜上で窒素分子として外部空間に放出される。

【0020】したがって、酸素濃度の高い雰囲気下でも低温度、低電流密度で窒素酸化物を効率よく分解することができる。特に、動作温度を400～550℃に設定すると好適である。

【0021】請求項2の発明の電気化学素子の上記構成では、請求項1の発明においてさらに、正負両電極膜のうちの少なくとも負電極膜が窒素酸化物吸着性化合物を含んでいて、この窒素酸化物吸着性化合物は負電極に接触する被処理ガスの酸素と共存する中の微量の窒素酸化物を選択的に吸着して分解反応するので、酸素濃度の高い雰囲気下での窒素酸化物の分解効率をさらに向上することができる。

【0022】請求項3または4の発明の電気化学素子の上記構成では、請求項1または2の発明においてさらに、正または負の電極膜の対向する2点に設けたリード線によって、正または負の電極膜の抵抗値を検出することができ、この正または負の電極膜の抵抗値から正または負の電極膜の温度を検出することができ、これが固体電極基体の温度とほぼ対応しているので、電気化学素子の温度に対応した最適な制御と処理ができるし、温度センサを特別に設けなくてもよい。また、正負両電極膜にリード線を設けて双方の抵抗からそれぞれの温度を検出するようにすると、双方の検出温度に大幅な差があるような場合に一方の電極膜が劣化しているようなことが考えられ、異常検出をも行える。

【0023】請求項5の発明の電気化学素子の上記構成

【0016】一方、本発明の素子のカソード電極は、銀、金、またはパラジウムの少なくとも一つを含み、その形態は特に限定されない。電極形態の例として、平面的な網目構造を持つパラジウム電極が好ましく用いられる。本発明でいう平面的な網目構造とは電極部を走査型電子顕微鏡で1,000~5,000倍で観察されるように、電極を形成する電極材の粒子が固体電解質の表面に沿って凝集することにより、二次元的に網目状につながった構造をいう。

【0018】平面的な網目構造をもつ電極形態のバリジウム電極の作製法はバリジウムペーストで固体電解質に塗布した後、800℃以上の高温で焼き付けるか、あるいはスパッタリング、真空蒸着、メッキ等でバリジウム電極部を形成した後、800℃以上で処理をするなどの方法が挙げられるが特に限定されるものではない。

【0020】これら酸化物部分の製造法にはいろいろな方法があるが酸化物が電極表面に均一に分散する方法が好ましい。すなわち、

特開平9-99213

(2) 金属元素比が目的の酸化物と同じになるように調整した各金属塩を含む溶液を電極に塗り付けた後に焼成する方法

(3) 金属元素比が目的の酸化物と同じになるように調整した各金属アルコキシドを含む溶液を電極に塗り付けた後に焼成する方法

(4) 金属元素比が目的の酸化物と同じになるように調整した各金属アルコキシドを含む溶液を金属ペーストに混ぜ、これを電極に塗り付けた後に焼成する方法

(5) 酸化物粉末をテレピン油に混ぜスラリー状にし、これを金屑ペーストに混ぜ、これを電極に塗り付けた後に焼成する方法

があるが特に限定されない。本発明では(3)、(4)の方法が好ましく用いられる。

【0021】本発明の素子の構造として、板状の固体電解質の両面に金属電極を持つもの、管状固体電解質の外側と内側に金属電極を持つもの、あるいはハニカム状に成型された固体電解質に金属両電極を含むもののそれぞれの電極の一部または全てが金属酸化物を含む層で覆われたものが挙げられるが特に限定されるものではない。本発明の素子の好ましい構造は、固体電解質の両面にそれぞれカソード電極、アノード電極となる電極を有し、カソード電極が金属酸化物を含む層によって覆われた構造である。金属酸化物を含む層は、実質的に金属酸化物のみからなる層であってもよいし、たとえば貴金属などと金属酸化物からなる層であってもよい。この構造は作用電極上に金属酸化物層があることで、電極での一酸化窒素、酸素分解反応の一酸化窒素選択性を促進しようとするものである。

【0022】本発明の処理方法は該素子の両電極間に直流電圧が印加できるように電源に接続し、金属酸化物で覆われた電極側に酸素と窒素酸化物を含有する排ガスを流通させ、該電極がカソード電極になるように両電極間に直流電圧を印加することにより窒素酸化物を酸素と酸素に分解し、生成した酸素を電源より印加した電圧を駆動力として該電極上から固体電解質を通してアノード電極側に移動させ、アノード電極から酸素分子として気相へ排出されるものである。これにより窒素酸化物の分解を促進しようとするものである。

【0023】印加する電圧の範囲はジルコニアの厚みに  
対して1.0～7.0V/mmが好ましく、さらに好ま  
しくは2.0～5.0V/mmである。印加電圧が1.  
0V/mmより低い場合は酸素の移動が遅すぎて窒素酸  
化物の分解反応が十分進行しない。一方、7.0V/m  
mより高くなると気相からの酸素の拡散が追いつかず、  
代わりに固体電解質自身の酸素が移動してしまい、最後  
には固体電解質が破壊されることがある。

【0024】反応温度の範囲は300~1200℃で、好ましくは500~1000℃である。300℃より低

7

温では窒素酸化物の分解反応の速度が遅く、しかも固体電解質中の酸素移動速度も極めて小さいため、十分な窒素酸化物の分解除去は行えない。一方、1200℃を越えると $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ の逆反応が起こり易くなり、電極で生成した窒素が再び酸素と反応して窒素酸化物に戻ってしまう。

【0025】

【実施例】以下実施例にしたがって説明する。

実施例1

(固体電解質の管作製) 8mol% イットリア添加の安定化ジルコニア粉末に有機系バインダーおよび蒸留水を添加し十分混合後、混練り成型機を用いて管状に押し出した。これを乾燥後、1600℃で2時間焼成すること

で、外径3.8mmφ、内径2.5mmφ、長さ240mmの緻密な安定化ジルコニア焼結体管(以下、ジルコニア管)を得た。

【0026】(電極の形成) ジルコニア管の中央部の外周25mmの長さにはパラジウムペースト(徳力化学研究所製シルベストNo.1)を均一に塗塗りし、カソード電極(電極面積3cm<sup>2</sup>)を形成した。次に、カソード電極に

対極するように内側に同じパラジウムペーストを用いてアノード電極を形成した。これを1300℃の電気炉で2時間焼成することにより平面的な網目構造のパラジ

ウム電極を有する素子を作製した。

【0027】(金属酸化物の形成) 次に、ランタン、ストロンチウム、コバルトの各アルコキシドを0.8:0.2:1.0(モル比)の比率でイソプロパノール/ジェタノールアミン(11/1(重量比))混合溶媒にコバルト1.0mol/kgとなるように溶かしたものを、カソード電極上に均一に塗塗りした。これを950℃の電気炉で2時間焼成すること

【0029】実施例2

(5)

特開平9-99213

8

実施例1と同様に作成したジルコニア管に、実施例1と同様の電極を形成した。次に、ランタン、ストロンチウム、コバルトの各アルコキシドを0.8:0.2:1.0(モル比)の比率でイソプロパノール/ジェタノールアミン(11/1(重量比))混合溶媒にコバルト1.0mol/kgとなるように溶かしたものと、パラジウムペーストをパラジウム:コバルト=20:1(モル比)となるように混合し、カソード電極上に均一に塗塗りした。これを950℃の電気炉で2時間焼成すること

【0030】実施例3

実施例1と同様に作成したジルコニア管に、実施例1と同様の電極を形成した。次に、ランタン、ストロンチウム、コバルトの各アルコキシドを0.8:0.2:1.0(モル比)の比率でイソプロパノール/ジェタノールアミン(11/1(重量比))混合溶媒にコバルト1.0mol/kgとなるように溶かしたものと、パラジウムペーストをパラジウム:コバルト=10:1(モル比)となるように混合し、カソード電極上に均一に塗塗りした。これを950℃の電気炉で2時間焼成すること

【0031】実施例4

実施例1と同様に作成したジルコニア管に、実施例1と同様の電極を形成した。次に、ランタン、ストロンチウム、コバルトの各アルコキシドを0.4:0.6:1.0(モル比)の比率でイソプロパノール/ジェタノールアミン(11/1(重量比))混合溶媒にコバルト1.0mol/kgとなるように溶かしたものと、パラジウムペーストをパラジウム:コバルト=20:1(モル比)となるように混合し、カソード電極上に均一に塗塗りした。これを950℃の電気炉で2時間焼成すること

【0032】比較例1

実施例1と同様に作成したジルコニア管に、実施例1と同様の電極を形成した。これに金属酸化物の層を形成す

9

ることなく、実施例1と同様に窒素酸化物の浄化テストを行った。結果を表1に示す。

【0033】比較例2

実施例1と同様に作成したジルコニア管に、パラジウムペーストを白金ペーストに変えた他は実施例1と同様にカソード電極およびアノード電極を形成した。さらに、実施例1と同様の方法で金属酸化物層を形成し、実施例1と同様の方法で窒素酸化物の浄化テストを行った。結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

	一酸化窒素除去率 (%)
実施例1	40
実施例2	45
実施例3	40
実施例4	45
比較例1	25
比較例2	0

(6)

特開平9-99213

10

\*【0035】

【発明の効果】本発明の素子を用いれば過剰の酸素を含む燃焼等の排ガスから窒素酸化物を効率よく除去できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排ガス浄化用素子の1例を示す略図である。

【符号の説明】

- 1 金属酸化物を含む層
- 2 カソード電極
- 3 固体電解質
- 4 アノード電極

20

\*

【図1】

